

04,19

Теплопроводность стекол PbGeO_3 и PbGe_3O_7

© В.М. Денисов, С.М. Тинькова, Л.Т. Денисова, Л.А. Иртюго

Институт цветных металлов и материаловедения Сибирского федерального университета, Красноярск, Россия

E-mail: antluba@mail.ru

(Поступила в Редакцию 5 апреля 2011 г.)

Исследована температурная зависимость теплопроводности стекол PbGeO_3 и PbGe_3O_7 .

1. Введение

Материалы системы $\text{PbO}-\text{GeO}_2$ представляют интерес в связи с их важными для практики свойствами [1–3]. Однако многие свойства указанной системы не изучены. Это касается и диаграммы состояния $\text{PbO}-\text{GeO}_2$, для которой получены противоречивые данные, различающиеся между собой как по количеству соединений, так и по составу [4–7]. Сведения по теплопроводности имеются только для $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ при низких температурах [8].

Целью настоящей работы является исследование теплопроводности оксидных стекол системы $\text{PbO}-\text{GeO}_2$.

2. Эксперимент

Теплопроводность λ измеряли методом лазерной вспышки на приборе LFA 457 фирмы NETZCH (Германия). Скорость нагрева составляла 6 К/мин.

Известно, что получение соединений системы $\text{PbO}-\text{GeO}_2$ связано с рядом трудностей. При синтезе и анализе полученных стекол PbGeO_3 и PbGe_3O_7 принимали во внимание данные работы [9]. Все измерения проведены на плоскопараллельных полированных образцах диаметром 10.0 и высотой 3.0 мм.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показана температурная зависимость теплопроводности стекол PbGeO_3 . Из этих данных следует, что с ростом температуры значения λ для PbGeO_3 в интервале температур 298–428 К незначительно уменьшаются. С дальнейшим ростом температуры теплопроводность увеличивается. Заметим, что подобная зависимость $\lambda = f(T)$ отмечена ранее для ряда оксидов и стекол [10].

Обращают на себя внимание низкие значения теплопроводности стекол PbGeO_3 (рис. 1). По данным [11,12] такие величины λ и слабая зависимость их от температуры свидетельствуют о наличии неоднородностей кристаллической структуры и других центров фононного рассеяния.

Существует мнение [13], что появление вакансий в германатах свинца связано не столько с образованием собственных дефектов, сколько с особенностями

химического состава этих соединений. Это, с одной стороны, связано с частичной потерей летучего компонента PbO при синтезе подобных соединений. Данное явление является общим при получении свинецсодержащих компонентов [14]. С другой стороны, PbO существует в двух модификациях: тетрагональной PbO_r (красной, низкотемпературной) и ромбической PbO_r (желтой, высокотемпературной) [15–17]. В результате перехода $\text{PbO}_r \rightarrow \text{PbO}_r$ образуется гибридный кристалл с промежуточной областью искаженной структуры. Особенностью кристаллической структуры PbO является то, что в пределах одного кристаллического типа они могут характеризоваться различными группами симметрии, что является следствием альтернативного положения атомов кислорода при неизменной подрешетке свинца. Данное явление в PbO наблюдается потому, что вакантных положений кислорода больше, чем имеющихся атомов.

Кроме того, фаза PbGeO_3 при кристаллизации образует высокосимметричную структуру, дающую относительно простую дифрактограмму [4]. По числу дифракционных максимумов, количеству их групп и величинам относительной интенсивности она близка к дифрактограмме фазы $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$ (различается параметрами решетки). Представление последней фазы в виде $\text{Pb}_5^{2+}\text{Pb}_7^{4+}\text{O}_{19}$ показывает, что при изоморфном замеще-

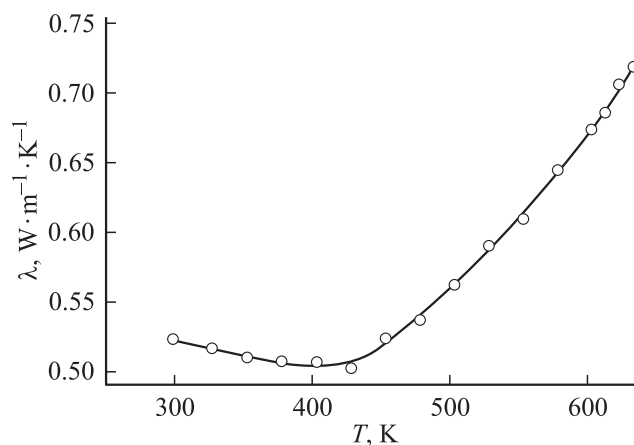


Рис. 1. Изменение теплопроводности PbGeO_3 с ростом температуры.

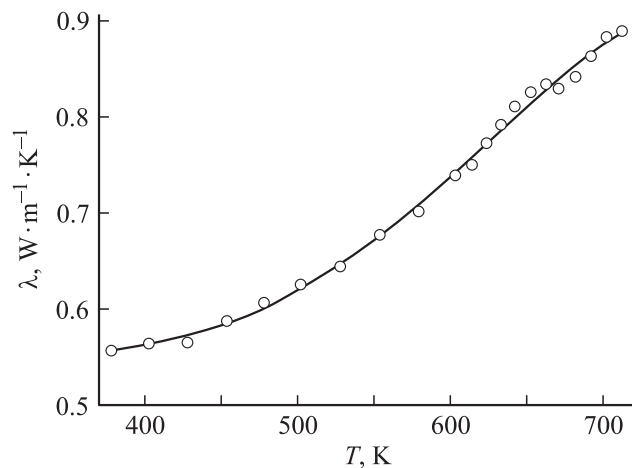


Рис. 2. Влияние температуры на теплопроводность PbGe_3O_7 .

нии $\text{Pb}^{4+} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$ возможно образование метастабильной фазы с подобной структурой $\text{Pb}_5^{2+}\text{Ge}_7^{4+}\text{O}_{19}$. Такое изоморфное замещение связывают [4] с тем, что ионный радиус октаэдрически координированного иона Ge^{4+} равен 0.64 \AA , что позволяет замещать более крупный катион Pb^{4+} такой же координации с радиусом 0.92 \AA . Образование катионов Pb^{4+} может быть, по-видимому, связано со следующим обстоятельством. Поскольку отношение подвижностей электронных и ионных носителей равно $10^3\text{--}10^6$, считается [13], что основной вклад в изменение электропроводности происходит за счет электронных дефектов (дырок). Так как катионы германия Ge^{4+} в структуре германатов свинца имеют наиболее высокий уровень окисления, то локализация дырок происходит только на ионах свинца. При этом реализуется повышение валентного состояния свинца с Pb^{2+} до Pb^{4+} .

На рис. 2 показана зависимость теплопроводности стекол PbGe_3O_7 от температуры. Видно, что увеличение температуры приводит к росту теплопроводности PbGe_3O_7 . Тем не менее, как и в случае PbGeO_3 , абсолютные значения теплопроводности PbGe_3O_7 невелики, но при одинаковой температуре несколько выше, чем для первых стекол. Не исключено, что это связано с особенностями структуры анализируемых стекол, о которых можно судить по данным работы [17]. Структура стекол $2\text{PbO}\cdot\text{GeO}_2\text{--GeO}_2$, $\text{PbO}\cdot\text{GeO}_2\text{--GeO}_2$ и $\text{PbO}\cdot 4\text{GeO}_2\text{--GeO}_2$ определена с использованием нейтронографии. Установлено, что с ростом содержания PbO координационное число Ge--O увеличивается. Это было принято за присутствие более высоко координированной единицы (октаэдров $[\text{GeO}_6]$) в отличие от тетраэдров $[\text{GeO}_4]$, обнаруженных в чистом стеклообразном GeO_2 [17]. Для стекла с самым высоким содержанием PbO отношение шестикратно координированного Ge к четырехкратно координированному Ge примерно равно 1:3. Отмечено, что сказать точно, в какой форме существует PbO в германатных стеклах, затруднительно.

Но из сравнения полученных результатов с кристаллическими полиморфными модификациями PbO следует, что высокотемпературная модификация не может быть исключена из рассмотрения.

4. Заключение

Установлены температурные зависимости теплопроводности стекол PbGeO_3 (293–630 К) и PbGe_3O_7 (378–710 К). Абсолютные значения теплопроводности данных соединений имеют низкие величины, что характерно и для других оксидных стекол.

Список литературы

- [1] А.А. Буш, Ю.Н. Веневцев. Монокристаллы с сегнетоэлектрическими и родственными свойствами в системе PbO--GeO_2 и возможные области их применения. НИИТЭХИМ, М. (1981). 70 с.
- [2] В.М. Денисов, С.А. Истомина, О.И. Подкопаев, Н.В. Белоусова, Э.А. Пастухов, Л.И. Серебрякова, Т.О. Квасова. Германий, его соединения и сплавы. УрО РАН, Екатеринбург (2002). 599 с.
- [3] A. Céreyon, V. Champagnon, V. Martinez, L. Maksimov, O. Yanush, V.V. Bogdanov. Opt. Mater. **28**, 1301 (2006).
- [4] В.П. Жереб, В.И. Кирко, Л.С. Тарасова, С.М. Маркосян, А.М. Жижаев, М.С. Эльберг, С.В. Супрунец. ЖНХ **53**, 2, 356 (2008).
- [5] W.K. Zwicker, M. Delfino, J.P. Dougherty, A. Sicignano, J. Ladell, J.A. Nicolosi. J. Electron. Mater. **6**, 2, 125 (1977).
- [6] H. Hasegawa, M. Shimada, M. Koizumi. J. Mater. Sci. **8**, 1725 (1973).
- [7] Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник. В. 5. Двойные системы. Ч. 1 / Под ред. Ф.П. Галахова. Наука, Л. (1985). 284 с.
- [8] J.J. De Yoreo, R.O. Pohl, G. Burns. Jpn. J. Appl. Phys. **24**, Suppl. 24-2, 975 (1985).
- [9] В.М. Денисов, Л.А. Иртыго, Л.Т. Денисова. ФТТ **53**, 4, 642 (2011).
- [10] Теплопроводность твердых тел. Справочник / Под ред. А.С. Охотина. Энергоатомиздат, М. (1984). 321 с.
- [11] Р. Берман. Теплопроводность твердых тел. Мир, М. (1979) 286 с. [R. Berman. Thermal conduction in solids. Clarendon Press, Oxford (1976).].
- [12] В.С. Оскотский, И.А. Смирнов. Дефекты в кристаллах и теплопроводность. Наука, Л. (1972). 159 с.
- [13] В.М. Дуда, А.И. Баранов, А.С. Ермаков, Р.С.Т. Слэйд. ФТТ **48**, 1, 59 (2009).
- [14] Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе. Пьезоэлектрическая керамика. Мир, М. (1974). 288 с.
- [15] П.В. Ковтуненко. Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами. Высш. шк., М. (1993). 352 с.
- [16] Э.А. Пастухов, Н.А. Ватолин, В.Л. Лисин, В.М. Денисов, С.В. Качин. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов. УрО РАН, Екатеринбург (2003). 353 с.
- [17] N. Umetsaki, T.M. Brunier, A.C. Wight, A.C. Hannon, R.N. Sinclair. Physica B **213–214**, 490 (1995).